

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21233

研究課題名（和文）ケイ素化合物を水素キャリアとする化学的水素貯蔵法の新展開

研究課題名（英文）Development of novel chemical hydrogen storage by using the silicon containing compounds

研究代表者

砂田 祐輔（SUNADA, Yusuke）

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：70403988

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、水素分子の捕捉・活性化に対し高い活性を示す鉄触媒の開発と、これを用いた不飽和有機基質への触媒的な水素付加の開発を達成した。本触媒系の特徴的な点として、水素圧1気圧という非常に温和な条件下で、多様な不飽和有機基質への水素付加が可能であるという点が挙げられる。さらに反応温度も80度と比較的温和であるという特徴もある。本触媒系では、独自に開発した高反応性鉄触媒を用いることでまず反応開発を達成したが、併せて、市販品として容易に手に入る試薬を混合するのみで触媒として活用可能な、より実用的な水素化触媒系の開発も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な未来社会の実現に向けて、石油・石炭等の化石燃料以外のエネルギー源の、安価で高効率な活用法の開発は、現代科学における最重要課題の一つである。水素は、低炭素社会の構築を実現するクリーンなエネルギーであり、次世代エネルギーとして注目を集めているが、その効果的な活用には、高効率な貯蔵・運搬法の開発が必須である。本研究では、水素分子を効率的に捕捉・活性化可能な鉄触媒の開発と不飽和有機基質への水素付加反応を開発したが、これを基盤として、安価な水素貯蔵法の開発へと展開することで、水素エネルギーの広範な分野での活用に向けた基盤が構築可能であると見込まれる。

研究成果の概要（英文）：In this research, development of iron catalyst system that shows high catalytic performance toward capture and activation of molecular hydrogen. Also, catalytic hydrogenation of various organic unsaturated molecules have been developed by using our originally designed iron catalyst. One characteristic feature of this catalysis is that the hydrogenation reactions proceeded under 1 atm of H₂ gas, and various kinds of substrates was found to be applicable to this catalysis. It should be noted that catalytic hydrogenation was also achieved by the use of commercially available and easy-to-handle reagents.

研究分野：有機金属化学

キーワード：水素 触媒 化学的水素貯蔵法 普遍金属 エネルギー

1. 研究開始当初の背景

持続可能な未来社会の実現に向けて、石油・石炭等の化石燃料以外のエネルギー源の、安価で高効率な活用法の開発は、現代科学における最重要課題の一つである。水素は、低炭素社会の構築を実現するクリーンなエネルギーであり、また多様な一次エネルギーから作り出せるため、資源・環境問題の無い未来社会の実現を可能にするエネルギー源として最も有望である。そのため現在、水素社会の構築に向けた、効率的な水素の貯蔵・運搬に関する技術の開発や、燃料電池に代表される水素のエネルギーとしての活用に関する技術の開発と高度化に関する研究が、世界的に活発に行われている。水素エネルギーの一般社会への広範な普及には、安価で高効率な水素運搬技術が必要とされている。しかし現状では、国のロードマップなどにおいても、水素活用技術の普及に向けた大きな課題として、現状の水素運搬技術が高コストであることが指摘されており、より低コスト・省エネルギー・な水素貯蔵・運搬技術の開発が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、水素を高効率的に貯蔵・運搬できる新しい技術としての化学的水素貯蔵法を開発することを目的とした。一般的な化学的水素貯蔵法では、不飽和有機基質への水素分子の付加を經由して反応が進行する。これらの手法では、主に白金などの貴金属化合物を触媒として活用し、水素分子を効率的に捕捉・活性化と、引き続き不飽和炭化水素類への水素付加により達成されている。一方、貴金属は希少資源であるため高価であるという課題がある。そこで本研究では、貴金属に依存しない普遍金属触媒の開発を指向し、地殻中に豊富に存在するため安価で入手容易な鉄化合物を触媒とする反応の開発を目的とした研究を行った。この際、一般的な鉄化合物は、水素分子の捕捉・活性化に対し低活性しか示さないことが知られているため、研究代表者が独自に開発した、配位不飽和で高反応性を示す鉄ジシリル錯体の活用に着目した研究を行った。併せて、従来触媒と比較して高い触媒活性を示す貴金属触媒の開発を行った。併せて、不飽和炭化水素類への触媒的な水素付加反応の開発も行い、貴金属フリー触媒もしくは高活性貴金属触媒による、水素分子の効果的な捕捉・活性化・変換法の開発を目的とした研究を行った。

3. 研究の方法

(1) かさ高いケイ素配位子を持つ配位不飽和な鉄錯体触媒による不飽和炭化水素類の水素化

上述した通り、鉄化合物は一般に、水素分子の捕捉・活性化に対して低活性であることが知られている。一方、研究代表者らは、ケイ素配位子が金属中心に対し強く電子供与し、かつ高いトランス影響を示すため、金属中心にケイ素配位子を導入することで、配位不飽和な金属錯体種の効果的な構築が可能となることを見いだしている。この戦略に立脚し、我々は以前に、かさ高いケイ素配位子である $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ を鉄上に導入することで、配位不飽和な 4 配位鉄ジシリル錯体 $(\text{THF})_2\text{Fe}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ (**1**) が高収率で得られること、ならびにこの錯体は、ヒドロシランにおける H-Si 結合を効率的に活性化し、カルボニル化合物のヒドロシリル化に対し高い触媒活性を示すことを明らかにしている。本研究では、ヒドロシランにおける H-Si 結合と、水素分子における H-H 結合の類似性に着目し、鉄錯体 **1** を用いた水素分子の活性化と、引き続き不飽和炭化水素類への付加が可能であると着想した。そこで本研究では、錯体 **1** を触媒として用いて、アルケン類への触媒的水素付加の反応開発を行った。

(2) 高活性イリジウム錯体触媒の合成と構造解析

上記(1)の検討では、金属中心にケイ素配位子を導入することで、配位的に不飽和な金属錯体種の構築が可能となり、その結果として水素分子の効果的な捕捉・活性化が実現できることを見いだした。この知見を貴金属触媒開発へと展開し、従来触媒と比較して、より高活性を示す貴金属触媒の開発を目的とした検討を行った。この際、ケイ素配位子前駆体として、ケイ素上に CH_2PPh_2 部位を導入したジシラン(2)をまず開発し、貴金属であるイリジウム前駆体 $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ との反応により、イリジウム種の Si-Si 結合への挿入を経て、目的とするイリジウムジシリル錯体 $\text{Ir}(\text{SiR}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Cl}$ (**3**)が高収率で得られることを見いだした。得られた鉄錯体は単結晶 X 線構造解析や、各種核磁気共鳴スペクトルで、構造解析を行った。

(3) 高活性イリジウム錯体触媒による不飽和炭化水素類の水素化

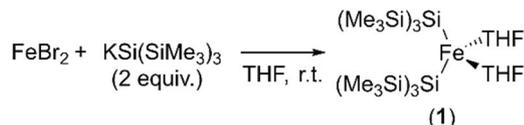
上記(2)で合成したイリジウム錯体 **3** を触媒として用いて、水素分子の捕捉・活性化を經由する、アルキンの触媒的水素化の開発へと展開した。この際、得られた生成物を ^1H , ^{13}C NMR スペ

クトルで詳細に解析した結果、アルキンの(E)-選択的部分水素化のみが選択的に進行し、(E)-アルケン単一生成物として与えることを明らかにした。

4. 研究成果

(1) かさ高いケイ素配位子を持つ配位不飽和な鉄錯体触媒による不飽和炭化水素類の水素化

研究代表者らは最近、かさ高いケイ素配位子の前駆体として、シリルアニオン $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$ を用い、金属ハライドなどの金属塩との反応から、対応する金属シリル錯体を 1 工程で簡便に、かつ高収率で得られることを見いだしている。例えば、 FeBr_2 と 2 当量の反応から、 $(\text{THF})_2\text{Fe}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$



Scheme 1. Synthesis of iron disilyl catalyst 1.

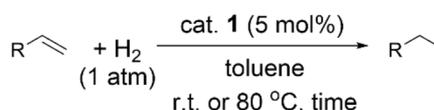
(1) が単離収率 89% で得られる (Scheme 1)。この錯体 1 は高い配位不飽和性を示し、種々の 2 電子供与型配位子とも容易に反応することを併せて見いだしている。そこで本研究では、この錯体 1 を触媒として用いて、水素分子によるアルケンの触媒的水素化の開発を指向して研究を行った。

まず代表的なアルケンとして、末端アルケンである styrene もしくは 1-decene を基質として用い、5 mol% の錯体 1 を触媒として用いて、アルケン水素化を水素圧 1 気圧の条件下で行ったところ、いずれの場合においても反応は速やかに進行し、対応するアルカンのみを選択的に与えることを見いだした。この反応は、80 度の条件下では 1 時間以内に完結する (Table 1, entries 1, 3)。一方、これらのアルケンの水素化は室温下の条件においても進行し、20 時間後には所望の生成物を高収率で与えることも見いだした (entries 2, 4)。次に、分子内に 2 つの末端アルケン部位を有する基質を用いて反応を行っても、80 度の条件下において反応は定量的に進行し、両方のアルケン部位の水素化が進行した生成物のみを与えた (entries 5, 6)。また、分子内にエーテル部位を持つ基質を用いても、同様の条件下で反応は進行し、反応時間 1 時間後には、対応する生成物のみを与える (entry 7)。

以上の結果より、錯体 1 は各種末端アルケンの水素化に対し高い触媒活性を示すことを見いだした。そこで次に、多置換アルケンの水素化へと展開した。まず、2 置換アルケンとして *trans*-もしくは *cis*-stilbene を基質として用いて反応を行ったところ、いずれの反応も 2 時間以内に完結し、対応する水素化体のみを選択的に与えた (entries 8, 9)。同様に 2 置換アルケンである cyclohexene を用いた場合でも、反応は 2 時間で完結し生成物を与える (entry 10)。次に、3 置換アルケンの水素化へと展開した。3 置換もしくは 4 置換アルケンは、炭素炭素 2 重結合が立体的にかさ高いため、一般的に水素化が困難な基質であることが知られている。例えば、アルケンの水素化に対する代表的な触媒である wilkinson 触媒 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ を用いた場合においても、3 置換アルケンは多くの場合、困難であることが知られており、貴金属触媒を用いた場合においても、多置換アルケンの水素化は困難である。そこで錯体 1 を用いて、まず 3 置換アルケンとして 1-methylcyclohexene もしくは 1-phenylcyclohexene を用いた触媒的水素化を行ったところ、上述の反応と同様に 1 気圧の水素圧下において反応は速やかに進行し、対応する生成物を選択的に与えることを見いだした (entries 11, 12)。また、その他の 3 置換アルケンとして、*trans*- α -methylstilbene や (-)-limonene を用いても同様の条件下で定量的に進行する (entries 13, 14)。なお、(-)-limonene を基質とする反応では、分子内の 2 つのアルケン部位はいずれも水素化されることを確認している。さらに 4 置換アルケンである 3,3-dimethyl-2-butene の水素化も、転化率は低いながらも進行することが確認された (entry 15)。

一連の結果より、錯体 1 は多置換アルケンを含む多様なアルケンの水素化に対し高活性を示すことを見いだした。そこで本反応を基に、より操作性のよい触媒反応の構築へと展開した。上述した通り錯体 1 は、 FeBr_2 と $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$ より高収率で合成可能である。また、 $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$ は、

Table 1. 鉄触媒 1 によるアルケンの水素化

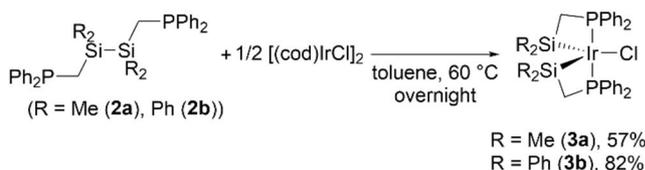


entry	Substrate	Temp (°C)	time (h)	Yield (%)
1		80	1	>99
2		r.t.	20	80
3		80	1	>99
4		r.t.	20	>99
5		80	20	>99
6		80	18	>99
7		80	1	>99
8		80	2	>99
9		80	1	>99
10		80	2	>99
11		80	20	>99
12		80	2	>99
13		80	2	>99
14		80	20	>99
15		80	20	19

市販品である $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ と KO^tBu から定量的に発生可能である。そこでアルケンの触媒的水素化において、反応系中で錯体 **1** を発生させ、これを触媒として活用することが可能であると着想し、触媒として FeBr_2 , $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$, KO^tBu 混合物を用いた反応の開発を行った。モデル基質として styrene もしくは 1-decene を用いて反応開発を行った結果、いずれの場合においても反応は定量的に進行することを見いだした。すなわち本反応では、市販品であり容易に入手可能な前駆体のみを混合することで、触媒反応を実現できることを見いだした。

(2) 高活性イリジウム錯体触媒の合成と構造解析

次に、ケイ素配位子を有する高活性貴金属触媒の開発を行った。まず、ケイ素配位子前駆体として、分子内に配位部位である CH_2PPh_2 を有するジシラン **2a** および **2b** を合成した。次に、イリジウム前駆体である $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ ($\text{cod} = 1,5$ -cyclooctadiene) を用いて、**2a** もしくは **2b**



Scheme 2. Synthesis of iridium disilyl catalyst **3**.

との反応を行ったところ、いずれの反応も 60 度の条件下において定量的に進行し、Si-Si 結合へイリジウム種が挿入した錯体 **3a**, **3b** が高収率で得られた。これらの錯体はいずれも単結晶 X 線構造解析により構造決定を行った、錯体 **3b** の分子構造を Figure 1 に示す。この錯体は、ジシラン **2b** に由来する、 PPh_2 部位を有するケイ素配位子が 2 つイリジウム上に配位した構造を有することが明らかとなった。また、この錯体の総価電子数は 16 であり配位的に不飽和な錯体であることも併せて確認された。この錯体 **3b** について、 ^{29}Si NMR スペクトルでは、38.6 ppm ($^2J_{\text{P-Si}} = 25.5$ Hz) にシングレットが観測され、また ^{31}P NMR スペクトルでは -14.7 ppm にシングレットが観測された。これらのスペクトルの結果は、錯体 **3b** の構造とよい一致を示し、また ^1H NMR スペクトルの結果も、錯体 **3b** の生成を示唆するものであった。錯体 **3b** の類縁体である錯体 **3a** も、同様に各種スペクトルによっても構造決定を行った。

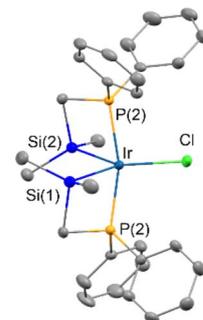


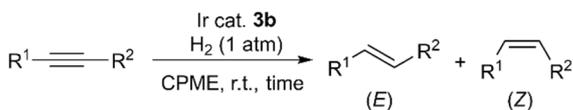
Figure 1. Molecular structure of **3b**.

(3) 高活性イリジウム錯体触媒による不飽和炭化水素類の水素化

上記で合成したイリジウム錯体 **3a**, **3b** は、いずれも配位的に不飽和であるため、水素分子の捕捉・活性化に対し高い触媒活性を示すことが期待される。そこで、錯体 **3a**, **3b** を用いて、まず(1)と同様にアルケンの水素化反応へと適用した。基質として *trans*-stilbene を用いて、室温、水素圧 1 気圧の条件下、5 mol% の触媒 **3a** もしくは **3b** を用いて触媒の水素化を行ったところ、錯体 **3a** を用いた場合は、24 時間後においてアルケンの水素化が転化率 36% で反応が進行した。一方、興味深いことに、錯体 **3b** を触媒として用いて同様の検討を行ったところ、48 時間後においても、アルケンの転化率は 3% 以下に留まったことから、特に錯体 **3b** はアルケンの水素化に対してはほぼ活性を示さないことを見いだされた。

そこで次に、錯体 **3b** を触媒とすることで、アルキンからアルケンへの選択的な水素化が可能であると着想し、**3b** を触媒とするアルキンの水素化の検討を行った。まず、diphenylacetylene を基質として、5 mol% の **3b** 存在下、室温、1 気圧の水素雰囲気下で反応を行ったところ、2 時間後に基質は完全に消費され、*trans*-stilbene のみが生成物として得られた。すなわち本反応では、(E)-選択的なアルキンの部分水素化が進行することが見いだされた (Table 2, entry 1)。そこで他の基質として、OMe 部位や Br 基、 SiMe_3 基を有する基質を用いて反応を行ったところ、同様の条件下において、反応は高選択的に進行し、対応する (E)-アルケンのみを高収率で与えた (entries 2, 3, 4)。さらに、分子内に -OH 基と F 部位を有するアルキンを用いて反応を行った場合においても、-OH 基による反応の阻害などは見られず、所望の (E)-アルケンを選択的に得ることに成功した (entry 5)。本反応で適用可能なアルキンとしては、アルキンの両末端の置換基が aryl 基で置換されたものに限定されず、 CH_3 基もしくは SiMe_3 基で置換されたアルキンを用いることも可能であり、いずれの場合においても、(E)-アルケンが高選択

Table 2. 触媒 **3b** によるアルキンの水素化



entry	substrate		time (h)	Yield (%)	
	R ¹	R ²		(E)	(Z)
1	Ph	Ph	2	>99	n.d.
2	<i>p</i> -Et-C ₆ H ₄	<i>p</i> -OMe-C ₆ H ₄	2	>99 ^l	n.d.
3	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	2	88	n.d.
4	Ph	<i>p</i> -SiMe ₃ -C ₆ H ₄	20	>99	n.d.
5	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	<i>p</i> -OH-C ₆ H ₄	20	>99	n.d.
6	Ph	CH ₃	20	91	n.d.
7	Ph	SiMe ₃	20	92	n.d.

的に得られることを明らかにした(entries 6, 7)。一連の反応より、今回合成した錯体 **3b** は、各種アルキンの(*E*)-選択的部分水素化に対し高い触媒活性、高い選択性を示すことを見いだした。

以上のように本研究課題では、ケイ素配位子もつ金属錯体を開発することで、水素分子の捕捉・活性化に対し高い触媒活性を発現させることができることを明らかにした。特に、一般的な鉄化合物は水素分子の捕捉・活性化に対し低活性であることが知られているが、本手法に立脚した触媒設計を行うことで、高い水素化活性を示す貴金属フリー触媒系の開発が可能であることを見いだした。また、市販品を混合するのみで触媒として適用可能な、取り扱いの容易な触媒系を構築可能であることを併せて見だし、より実用性のある水素活用法を開発することに成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shen, J.; Usui, R.; Sunada, Y.	4. 巻 10
2. 論文標題 An Iridium Complex with a Phosphine-Pendant Silyl Ligand as an Efficient Catalyst for the (E)-Selective Semi-Hydrogenation of Alkynes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Eur. J. Org. Chem.	6. 最初と最後の頁 e202101563
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ejoc.202101563	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 砂田祐輔
2. 発表標題 金属とケイ素の協働作用に立脚した錯体・クラスター触媒開発
3. 学会等名 第八回元素戦略に基づいた触媒設計シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林 由尚, 砂田 祐輔
2. 発表標題 14族元素配位子を持つ鉄錯体を鍵とする水素化・脱水素化反応の開発
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshinao Kobayashi, Yusuke Sunada
2. 発表標題 Formation of E-E (E = Si, Ge, Sn) bonds via dehydrogenative coupling of group 14 hydrides mediated by iron catalysts
3. 学会等名 Pacifichem 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yusuke Sunada
2. 発表標題 Synthesis and catalysis of coordinatively unsaturated manganese(II) silyl complexes
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林 由尚, 砂田 祐輔
2. 発表標題 鉄触媒を用いた第14族水素化物の脱水素カップリング
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 砂田祐輔
2. 発表標題 金属とケイ素が協働する鉄触媒・金属クラスター開発
3. 学会等名 京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター 令和2年度講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林 由尚, 砂田 祐輔
2. 発表標題 鉄触媒によるアンモニアボランおよびヒドロシラン脱水素化反応の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 島本 賢登, 砂田 祐輔
2. 発表標題 芳香環を置換基に有するシクロオリゴシランを用いたNi・Pdクラスター合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中川 峰里, 砂田 祐輔
2. 発表標題 配位不飽和鉄(II)ジシリル錯体における配位子交換
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梅原 慶彦, 砂田 祐輔
2. 発表標題 オリゴシリル配位子を持つ第8・10族金属錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yusuke Sunada, Shogo Arata, Kyoka Saito, Yoshinao Kobayashi, Tatsuyoshi Ito
2. 発表標題 Four Coordinate Iron(II) and Manganese(II) Supersilyl Complexes
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石井玲音, 砂田祐輔
2. 発表標題 ルイス酸性部位を導入した有機ケイ素化合物の合成と機能開拓
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関